

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-241384

(P2003-241384A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 220/18		C 0 8 F 220/18	4 J 1 0 0
220/28		220/28	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 17 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-46679 (P2002-46679)

(22) 出願日 平成14年2月22日 (2002.2.22)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(74) 代理人 100100985

弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

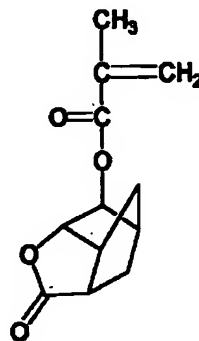
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 放射線に対する透明性が高く、感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等に優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 感放射線性樹脂組成物は、(A) 2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートと3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレートと下記式のメタクリル酸エステルとの共重合体で代表される樹脂、(B) トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート等で代表される感放射線性酸発生剤および(C) 溶剤を含有する。(C) 溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノンおよびシクロヘキサノンの群から選ばれる少なくとも1種を含むものが好ましい。

【化1】



1

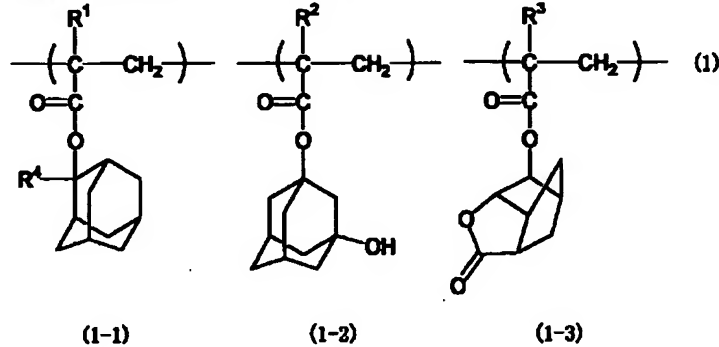
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)に示す繰返し単位(1-1)、繰返し単位(1-2)および繰返し単位(1-3)を必須単位として含有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、繰返し単位(1-1)の含\*

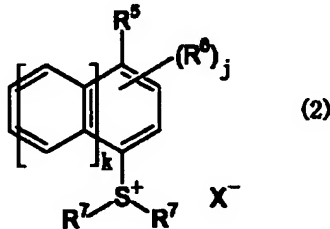
\* 有量が35～50モル%の範囲にあり、かつ繰返し単位(1-2)の含有量が5～30モル%の範囲にある樹脂、(B) 下記一般式(2)で表される化合物を含む感放射線性酸発生剤、並びに(C) 溶剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## 【化1】



【一般式(1)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、R<sup>4</sup> は炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。】

## 【化2】



【一般式(2)において、R<sup>5</sup> は水素原子、水酸基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、炭素数2～11の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示し、R<sup>6</sup> は水素原子または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、j は0～3の整数を示し、各R<sup>7</sup> は相互に独立に炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換されていてもよいフェニル基または置換基されていてもよいナフチル基を示すか、あるいは2個のR<sup>7</sup> が互いに結合して炭素数2～10の2価の基を形成しており、該2価の基は置換されていてもよく、k は0～2の整数を示し、X<sup>-</sup> はC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>の構造を有するアニオンを示し、n は1～10の整数を示す。】

【請求項2】 (C) 溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノンおよびシクロヘキサノンの群から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、KrFエキシマレ

※一ザーあるいはArFエキシマレーザーに代表される遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20μm以下のレベルでの微細加工が可能なリソグラフィ技術が必要とされている。しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。そこで、0.20μm以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー(波長248nm)あるいはArFエキシマレーザー(波長193nm)が注目されている。このようなエキシマレーザーによる照射に適したレジストとして、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生する成分(以下、「酸発生剤」という。)とによる化学増幅効果を利用したレジスト(以下、「化学増幅型レジスト」という。)が数多く提案されている。化学増幅型レジストとしては、例えば、特公平2-27660号公報には、カルボン酸のトープチルエステル基またはフェノールのトープチルカーボナート基を有する重合体と酸発生剤とを含有するレジストが提案されている。このレジストは、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在するトープチルエステル基あるいはトープチルカーボ

ナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

【0003】ところで、従来の化学増幅型レジストの多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、放射線として遠紫外線を使用すると、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される(メタ)アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型レジストが提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難であり、放射線に対する透明性とドライエッチング耐性とを兼ね備えたものとは言えない。

【0004】また、化学増幅型レジストについて、放射線に対する透明性を損なわないで、ドライエッチング耐性を改善する方策の一つとして、レジスト中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂肪族環を導入する方法が知られており、例えば特開平7-234511号公報には、脂肪族環を有する(メタ)アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型レジストが提案されている。しかしながら、このレジストでは、樹脂成分が有する酸解離性官能基として、従来の酸により比較的解離し易い基(例えば、テトラヒドロピラニル基等のアセタール系官能基)や酸により比較的解離し難い基(例えば、 $\alpha$ -ブチルエステル基、 $\alpha$ -ブチルカーボネート基等の $\alpha$ -ブチル系官能基)が用いられており、前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分の場合、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状は良好であるが、組成物としての保存安定性に難点があり、また後者の酸解離性官能基を有する樹脂成分では、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基

本物性、特に感度やパターン形状が損なわれるという欠点がある。さらに、このレジスト中の樹脂成分には脂肪族環が導入されているため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板に対する接着性の面でも問題があった。また、化学増幅型レジストを用いてレジストパターンを形成する際には、酸解離性官能基の解離を促進するため、通常露光後に加熱処理されるが、普通、その加熱温度が変化するとレジストパターンの線幅もある程度変動するのが避けられない。しかし、近年における集積回路素子の微細化を反映して、露光後の加熱温度の変化に対しても線幅の変動(即ち温度依存性)が小さいレジストの開発も強く求められるようになってきた。

【0005】さらに、化学増幅型レジストにおいては、酸発生剤がレジストとしての機能に大きな影響を及ぼすことが知られており、今日では、露光による酸発生量の収率が高く、高感度であるなどの理由から、オニウム塩化合物が化学増幅レジストの酸発生剤として広く使用されている。前記オニウム塩化合物としては、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等が使用されているが、これらの従来のオニウム塩化合物は、一般に感度の面で満足できず、また感度が比較的高い場合でも、解像度、パターン形状等を総合したレジスト性能の面で未だ十分とは言えない。このような状況の下、集積回路素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、遠紫外線に代表される短波長の放射線に適用可能で、放射線に対する透明性が高く、かつ感度、解像度、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れた化学増幅型レジストが強く求められている。

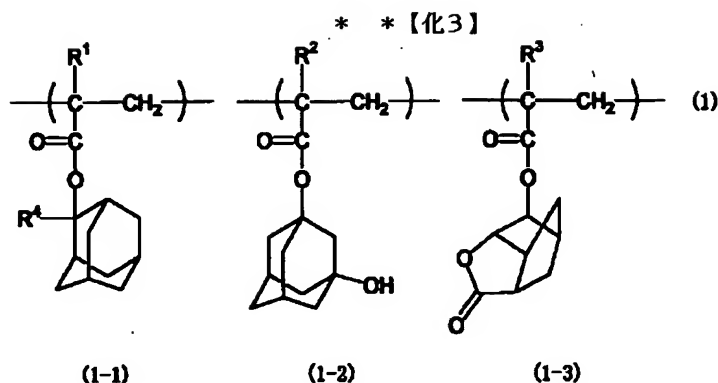
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、放射線に対する透明性が高く、感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等に優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、(A)下記一般式(1)に示す繰返し単位(1-1)、繰返し単位(1-2)および繰返し単位(1-3)を必須単位として含有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、繰返し単位(1-1)の含有量が35~50モル%の範囲にあり、かつ繰返し単位(1-2)の含有量が5~30モル%の範囲にある樹脂、(B)下記一般式(2)で表される化合物を含む感放射線性酸発生剤、並びに(C)溶剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

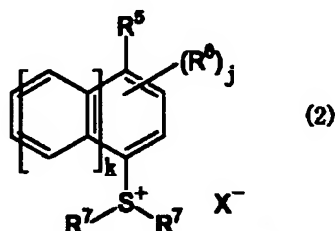
【0008】



〔一般式(1)において、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、 $R^4$  は炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。〕

【0009】

【化4】



〔一般式(2)において、 $R^5$  は水素原子、水酸基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、炭素数2~11の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示し、 $R^6$  は水素原子または炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、 $j$  は0~3の整数を示し、各 $R^7$  は相互に独立に炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換されていてもよいフェニル基または置換基されていてもよいナフチル基を示すか、あるいは2個の $R^7$  が互いに結合して炭素数2~10の2価の基を形成しており、該2価の基は置換されていてもよく、 $k$  は0~2の整数を示し、 $X^-$  は $C_n F_{2n+1} SO_3^-$  の構造を有するアニオンを示し、 $n$  は1~10の整数を示す。〕

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 成分

本発明における（Ａ）成分は、前記下記一般式（１）に示す繰返し単位（１－１）、繰返し単位（１－２）および繰返し単位（１－３）を必須単位として含有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、繰返し単位（１－１）の含有量が５０～３５モル％の範囲にあり、かつ繰返し単位（１－２）の含有量が５～３０モル％の範囲にある樹脂（以下、「樹脂（Ａ）」という。）からなる。ここでいう「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、樹脂（Ａ）を含有する感放射線性樹脂組成物※５０

※物から形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに樹脂（Ａ）のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の５０％以上が現像後に残存する性質を意味する。

【0011】繰返し単位(1-1)において、R<sup>4</sup>の炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基等が好ましい。

樹脂(A)において、繰返し単位(1-1)、繰返し単位(1-2)および繰返し単位(1-3)は、それぞれ単独でまたは2種以上が存在することができる。繰返し単位(1-1)~(1-3)は、それぞれ対応する(メタ)アクリル酸エステルに由来する繰返し単位である。

30 【0012】樹脂(A)は、繰返し単位(1-1)～(1-3)以外の繰返し単位(以下、「他の繰返し単位」という。)を1種以上有することができる。他の繰返し単位を与える重合性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸テトラシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンチル、(メタ)アクリル酸アダマンチルメチル等  
40 の有橋式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸カルボキシノルボルニル、(メタ)アクリル酸カルボキシトリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸カルボキシテトラシクロデカニル等の不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格を有するカルボキシル基含有エステル類；

【0013】(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-メチルプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メ

タ) アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸シクロプロピル、(メタ) アクリル酸シクロペンチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸4-メトキシシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸2-シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-(4-メトキシシクロヘキシル) オキシカルボニルエチル等の有橋式炭化水素骨格をもたない(メタ) アクリル酸エステル類；

【0014】 $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸n-プロピル、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸n-ブチル等の $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類；(メタ) アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；(メタ) アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ) アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；(メタ) アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ) アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ) アクリル酸3-カルボキシプロピル、(メタ) アクリル酸4-カルボキシブチル、(メタ) アクリル酸4-カルボキシシクロヘキシル等の不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格をもたないカルボキシ基含有エステル類等の単官能性単量体や、

【0015】1, 2-アダマンタンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 3-アダマンタンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 4-アダマンタンジオールジ(メタ) アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ) アクリレート等の有橋式炭化水素骨格を有する多官能性単量体；

【0016】メチレングリコールジ(メタ) アクリレート、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ) アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオールジ(メタ) アクリレート、1, 8-オクタジオールジ(メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 4-ビス(2-ヒドロキシプロピル) ベンゼンジ(メタ) アクリレート、1, 3-ビス(2-ヒドロキシプロピル) ベンゼンジ(メタ) アクリレート等の有橋式炭化水素骨格をもたない多官能性単量体等の多官能性単量体を挙げるができる。

【0017】樹脂(A)において、繰返し単位(1-1)の含有率は、全繰返し単位に対して、35~50モル%、好ましくは35~45モル%、さらに好ましくは40~45モル%である。この場合、繰返し単位(1-

1)の含有率が35モル%未満では、露光部と未露光部とのコントラストが低くなり、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、露光余裕が小さくなって、解像度が低下する傾向がある。また、繰返し単位(1-2)の含有率は、全繰返し単位に対して、5~30モル%、好ましくは5~25モル%、さらに好ましくは10~25モル%である。この場合、繰返し単位(1-2)の含有率が5モル%未満では、レジストパターンの基板との接着性が低下して、レジストパターンの剥離が起こりやすくなる傾向があり、一方30モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。また、繰返し単位(1-3)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、20~60モル%、好ましくは25~50モル%、さらに好ましくは30~50モル%である。この場合、繰返し単位(1-3)の含有率が20モル%未満では、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が低くなって、スカムを生じるおそれがあり、一方60モル%を超えると、樹脂の溶剤に対する溶解性が低下する傾向がある。さらに、他の繰返し単位の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、30モル%以下、好ましくは20モル%以下である。

【0018】樹脂(A)は、例えば、その各繰返し単位に対応する重合性不飽和単量体を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。前記重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジプロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類等を挙げるができる。これらの溶媒は、単独または2種以上を混合して使用することができる。また、前記重合における反応温度は、通常、40~120℃、好ましくは50~90℃であり、反応時間は、通常、1~48時間、好ましくは1~24時間である。

【0019】樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、3,000~30,000、好ましくは5,000~30,000、さらに好ましくは5,000~20,000であ

る。この場合、樹脂(A)のMwが3,000未満では、レジストとしたときの耐熱性が低下する傾向があり、一方30,000を超えると、レジストとしたときの現像性が低下する傾向がある。また、樹脂(A)のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、通常、1~5、好ましくは1~3である。なお、樹脂(A)は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとしたときの感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができる。樹脂(A)の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。本発明において、樹脂(A)は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0020】(B)成分

本発明における(B)成分は、前記一般式(2)で表される化合物(以下、「酸発生剤(2)」という。)を含む感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)からなる。酸発生剤(B)は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂(A)中に存在する酸解離性基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。

【0021】一般式(2)において、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等が好ましい。

【0022】また、R<sup>5</sup>の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基等を挙げることができる。これらのアルコキシ基のうち、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基等が好ましい。

【0023】また、R<sup>5</sup>の炭素数2~11の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル

基、n-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、n-ヘプチルオキシカルボニル基、n-オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、n-ノニルオキシカルボニル基、n-デシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。これらのアルコキシカルボニル基のうち、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等が好ましい。

【0024】一般式(2)におけるR<sup>5</sup>としては、水素原子、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基等が好ましい。

【0025】一般式(2)におけるR<sup>6</sup>としては、水素原子、メチル基、t-ブチル基等が好ましい。

【0026】一般式(2)において、R<sup>7</sup>の置換されていてもよいフェニル基としては、例えば、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、4-エチルフェニル基等のフェニル基または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基で置換されたフェニル基；これらのフェニル基またはアルキル置換フェニル基を、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等の1個以上あるいは1種以上で置換した基等を挙げることができる。

【0027】フェニル基およびアルキル置換フェニル基に対する置換基のうち、前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基等を挙げることができる。

【0028】また、前記アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基等の炭素数2~21の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

【0029】また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル

10

20

30

40

50

ル基、*t*-ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素数2~21の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0030】また、前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*n*-プロポキシカルボニルオキシ基、*i*-プロポキシカルボニルオキシ基、*n*-ブトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素数2~21の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

【0031】一般式(2)におけるR<sup>7</sup>の置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、4-メトキシフェニル基等が好ましい。

【0032】また、R<sup>7</sup>の置換されていてもよいナフチル基としては、例えば、1-ナフチル基、2-メチル-1-ナフチル基、3-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、5-メチル-1-ナフチル基、6-メチル-1-ナフチル基、7-メチル-1-ナフチル基、8-メチル-1-ナフチル基、2,3-ジメチル-1-ナフチル基、2,4-ジメチル-1-ナフチル基、2,5-ジメチル-1-ナフチル基、2,6-ジメチル-1-ナフチル基、2,7-ジメチル-1-ナフチル基、2,8-ジメチル-1-ナフチル基、3,4-ジメチル-1-ナフチル基、3,5-ジメチル-1-ナフチル基、3,6-ジメチル-1-ナフチル基、3,7-ジメチル-1-ナフチル基、3,8-ジメチル-1-ナフチル基、4,5-ジメチル-1-ナフチル基、5,8-ジメチル-1-ナフチル基、4-エチル-1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-メチル-2-ナフチル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-2-ナフチル基等のナフチル基または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基で置換されたナフチル基；これらのナフチル基またはアルキル置換ナフチル基を、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等の1個以上あるいは1種以上で置換した基等を挙げることができる。

【0033】ナフチル基およびアルキル置換ナフチル基に対する置換基であるアルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基およびアルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、前記フェニル基およびアルキル置換フェニル基について例示したそれぞれ対応する基と同様のものを挙げることができる。一般式(2)におけるR<sup>7</sup>の置換されていてもよいナフチル基としては、1-ナフチル基、4-メトキシ-1-ナフチル基等が好ましい。

【0034】また、2個のR<sup>7</sup>が互いに結合して形成した炭素数2~10の2価の基としては、式中の硫黄原子と共に5員または6員の環状構造、特に好ましくは5員の環状構造(即ち、テトラヒドロチオフェン環構造)を形成する基が望ましい。また、前記2価の基に対する置換基としては、例えば、前記フェニル基およびアルキル置換フェニル基に対する置換基として例示したヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

【0035】一般式(2)におけるR<sup>7</sup>としては、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、フェニル基や、2個のR<sup>7</sup>が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する2価の基等が好ましい。

【0036】一般式(2)において、X<sup>-</sup>のC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>中のC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>基は、炭素数nのパーフルオロアルキル基であるが、該基は直鎖状もしくは分岐状であることができる。X<sup>-</sup>におけるnとしては、4または8が好ましい。

【0037】酸発生剤(2)の具体例としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、

【0038】1-(4-ヒドロキシナフチル)ジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフチル)ジメチルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフチル)ジメチルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフチル)ジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフチル)ジエチルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフチル)ジエチルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(4-メチルナフチル)ジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-メチルナフチル)ジメチルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(4-メチルナフチル)ジメチルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(4-メチルナフチル)ジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、



ルホネート、1-(4-メチルナフチル)ジエチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-メチルナフチル)ジエチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

【0039】1-(4-シアノナフチル)ジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-シアノナフチル)ジメチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-シアノナフチル)ジメチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-シアノナフチル)ジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-シアノナフチル)ジエチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-シアノナフチル)ジエチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-ニトロナフチル)ジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-ニトロナフチル)ジメチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-ニトロナフチル)ジメチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-ニトロナフチル)ジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-ニトロナフチル)ジエチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-ニトロナフチル)ジエチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

【0040】1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-メトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-メトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-メトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-エトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-エトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-エトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

ルオロ-n-オクタンスルホネート等を挙げることができる。

【0041】これらの酸発生剤(2)のうち、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート等が好ましい。本発明において、酸発生剤(2)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0042】また、本発明においては、酸発生剤(2)と共に、他の感放射線性酸発生剤(以下、「他の酸発生剤」という。)を併用することができる。他の酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。これらの他の酸発生剤としては、下記のものを挙げることができる。

【0043】オニウム塩化合物：オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0044】ハロゲン含有化合物：ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。ハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-メトキシフェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1-ナフチルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(トリクロロメチル)-s-トリアジン



誘導体や、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン等を挙げることができる。ジアゾケトン化合物:ジアゾケトン化合物としては、例えば、1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。ジアゾケトンの具体例としては、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等を挙げることができる。

【0045】スルホン化合物:スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの化合物の $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。

スルホン酸化合物:スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、パーフルオロ-n-オクタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート等を挙げることができる。

【0046】これらの他の酸発生剤のうち、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オク

タンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0047】トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、パーフルオロ-n-オクタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等が好ましい。前記他の酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0048】本発明において、酸発生剤(2)と他の酸発生剤の合計使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂(A)100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。この場合、前記合計使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方20重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。また、他の酸発生剤の使用割合は、酸発生剤(2)と他の酸発生剤との合計に対して、通常、80重量%以下、好ましくは60重量%以下である。この場合、他の酸発生剤の使用割合が80重量%を超えると、本発明の所期の効果が損なわれるおそれがある。

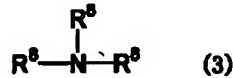
#### 【0049】添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸拡散制御剤、酸解離性基を有する脂環族添加剤、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。前記酸拡散制御剤は、露光により酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れ

た組成物が得られる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(3)

【0050】

【化5】



〔一般式(3)において、各R<sup>8</sup>は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕

【0051】で表される化合物(以下、「含窒素化合物(イ)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物(以下、「含窒素化合物(ロ)」という。)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体(以下、これらをまとめて「含窒素化合物(ハ)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0052】含窒素化合物(イ)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0053】含窒素化合物(ロ)としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-

(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。含窒素化合物(ハ)としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0054】前記アミド基含有化合物としては、例えば、N-tert-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-tert-ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-tert-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-tert-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-tert-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ-tert-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,8-ジアミノオクタン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,9-ジアミノノナン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,10-ジアミノデカン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,12-ジアミノドデカン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N-tert-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-tert-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0055】前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダ

ゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ヒラジン、ヒラゾール、ヒリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノ-1, 2-アロバンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビスクロ[2, 2]オクタン等を挙げることができる。

【0056】これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(イ)、アミド基含有化合物、含窒素複素環化合物等が好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0057】また、前記酸解離性基を有する脂環族添加剤は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す成分である。このような脂環族添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸 $\alpha$ -ブチル、1-アダマンタンカルボン酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ $\alpha$ -ブチル、1-アダマンタン酢酸 $\alpha$ -ブチル、1-アダマンタン酢酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、1, 3-アダマンタンジ酢酸ジ $\alpha$ -ブチル等のアダマンタン誘導体類；デオキシコール酸 $\alpha$ -ブチル、デオキシコール酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸 $\alpha$ -ブチル、リトコール酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル等を挙げることができる。これらの脂環族添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0058】また、前記界面活性剤は、塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン $n$ -オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン $n$ -ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほ

か、以下商品名で、KP341(信越化学工業(株)製)、ポリフローNo. 75, 同No. 95(共栄社化学(株)製)、エフトップEF301, 同EF303, 同EF352(トーケムプロダクツ(株)製)、メガファックスF171, 同F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430, 同FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, 同SC-101, 同SC-102, 同SC-103, 同SC-104, 同SC-105, 同SC-106(旭硝子(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0059】また、前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤(B)に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。このような増感剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ヒアセチル、エオシン、ローズベンガル、ビレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、前記以外の添加剤としては、後述するアルカリ可溶性樹脂、酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

#### 【0060】(C)成分

本発明における(C)成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノンおよびシクロヘキサノンの群から選ばれる少なくとも1種を含む溶剤(以下、「溶剤(C1)」という。)が好ましい。

【0061】溶剤(C1)は、さらに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノンおよびシクロヘキサノン以外の溶剤(以下、「他の溶剤」という。)を含むことができる。他の溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $n$ -プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $i$ -プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $i$ -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $sec$ -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $tert$ -ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-

ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3, 3-ジメチル-2-ブタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、2-メチルシクロヘキサノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*n*-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸*i*-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸*n*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*i*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*sec*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*tert*-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0062】*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、*N*-メチルピロリドン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カブロン酸、カブリン酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しょう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0063】これらの他の溶剤のうち、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコ

ールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類等が好ましい。前記他の溶剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0064】溶剤(C1)が他の溶剤を含むとき、他の溶剤の使用割合は、全溶剤に対して、通常、85重量%以下、好ましくは75重量%以下、さらに好ましくは70重量%以下である。また、本発明の感放射線性樹脂組成物における(C)溶剤の使用量は、組成物中の全固形分濃度が、通常、5~50重量%、好ましくは10~25重量%、さらに好ましくは10~20重量%となる量である。本発明の感放射線性樹脂組成物は、樹脂(A)、酸発生剤(B)および添加剤成分を(C)溶剤に溶解して均一溶液としたのち、好ましくは、例えば孔径0.2 $\mu$ m程度のフィルターでろ過して使用される。

#### 【0065】レジストパターン形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。前記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤から発生した酸の作用によって、樹脂(A)中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理(以下、「P B」という。)を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、使用される酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を適宜選定して使用されるが、ArFエキシマレーザー(波長193nm)あるいはKrFエキシマレーザー(波長248nm)で代表される遠紫外線が好ましく、特にArFエキシマレーザー(波長193nm)が好ましい。本発明においては、露光後に加熱処理(以下、「PEB」という。)を行うことが好ましい。このPEBにより、樹脂(A)中の酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30~200℃、好ましくは50~170℃である。

【0066】本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に開示されているように、レジスト被

膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ヒペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

【0067】また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1, 4-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサンジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0068】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw：東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2 50

本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

放射線透過率：組成物溶液を石英ガラス上にスピンコートにより塗布し、90℃に保持したホットプレート上で60秒間PBを行って形成した膜厚0.34μmのレジスト被膜について、波長193nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

【0069】感度：基板として、表面に膜厚820ÅのARC25（ブルワー・サイエンス（Brewer Science）社製）膜を形成したシリコンウエハー（ARC25）を用い、各組成物溶液を、基板上にスピンコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表2に示す条件でPBを行って形成した膜厚0.34μmのレジスト被膜に、（株）ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置（レンズ開口数0.55、露光波長193nm）により、マスクパターンを介して露光した。その後、表2に示す条件でPEBを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅0.16μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度：最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

【0070】ドライエッチング耐性：組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンコートにより塗布し、乾燥して形成した膜厚0.5μmのレジスト被膜に対して、PMT社製ドライエッチング装置（Pinnacle8000）を用い、エッチングガスをCF<sub>4</sub>とし、ガス流量75sccm、圧力2.5mTorr、出力2,500Wの条件でドライエッチングを行って、エッチング速度を測定し、クレゾールノボラック樹脂からなる被膜のエッチング速度に対する相対値により、相対エッチング速度を評価した。エッチング速度が小さいほど、ドライエッチング耐性に優れることを意味する。

パターン形状：線幅0.16μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）の方形状断面の下辺寸法Lbと上辺寸法Laとを走査型電子顕微鏡により測定し、 $0.85 \leq La/Lb \leq 1$ を満足し、かつパターン形状が裾を引いていない場合を、パターン形状が“良好”とした。

【0071】合成例1

2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート50.5g（50モル%）、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート25.49g（25モル%）、R<sup>3</sup>が

メチル基である繰返し単位(1-3)を与えるメタクリル酸エステル(以下、「メタクリル酸エステル( $\alpha$ )」という。)23.97g(25モル%)およびアゾビスイソ吉草酸メチル3.97gを、2-ブタノン200gに溶解して均一溶液としたモノマー溶液を準備した。また、2-ブタノン100gのを投入した1000ミリリットル三口フラスコを30分窒素バージしたのち、フラスコ内を攪拌しながら80℃に加熱し、前記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて、10ミリリットル/5分の速度で滴下した。滴下開始時を重合開始時点として、重合を5時間実施した。重合終了後、反応溶液を30℃以下に冷却して、メタノール2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、白色粉末をメタノール400gと混合してスラリーとし攪拌する操作を2回繰返し洗淨したのち、ろ別し、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末の樹脂(73g、収率73重量%)を得た。この樹脂は、Mwが10,000であり、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレートおよびメタクリル酸エステル( $\alpha$ )に由来する各繰返し単位の含有率が45.3:25.1:29.6(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-1)とする。

#### 【0072】合成例2

2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート50.85g(50モル%)、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート15.39g(15モル%)、メタクリル酸エステル( $\alpha$ )33.76g(35モル%)およびアゾビスイソ吉草酸メチル4.00gを、2-ブタノン200gに溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂(71g、収率71重量%)を得た。この樹脂は、Mwが10,500であり、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレートおよびメタクリル酸エステル( $\alpha$ )に由来する各繰返し単位の含有率が46.2:15.6:38.2(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-2)とする。

#### 【0073】合成例3

2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート51.01g(50モル%)、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート10.29g(10モル%)、メタクリル酸エステル( $\alpha$ )38.70g(40モル%)およびアゾビスイソ吉草酸メチル4.01gを、2-ブタノン200gに溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂を得た(75g、収率75重量%)。この樹脂は、Mwが11,200であり、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレートおよびメタクリル酸エステル( $\alpha$ )に由来する各繰返し単位の含有率が45.6:9.8:44.6(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-3)とする。

6(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-3)とする。

#### 【0074】合成例4

2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート45.89g(45モル%)、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート15.43g(15モル%)、メタクリル酸エステル( $\alpha$ )38.69g(40モル%)およびアゾビスイソ吉草酸メチル4.01gを、2-ブタノン200gに溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂を得た(72g、収率72%)。この樹脂は、Mwが10,200であり、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレートおよびメタクリル酸エステル( $\alpha$ )に由来する各繰返し単位の含有率が40.2:15.3:44.5(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-4)とする。

#### 【0075】

##### 【実施例】実施例1~6および比較例1

表1に示す成分からなる各組成物について、各種評価を行った。評価結果を表3に示す。表1における樹脂(A-1)~(A-5)以外の成分は以下の通りである。

##### 他の樹脂

a-1:メタクリル酸 $\epsilon$ -ブチル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体(共重合モル比=40/40/20、Mw=20,000)

#### 【0076】酸発生剤(B)

B-1:1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-2:1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート

B-3:1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-4:1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート

B-5:トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

#### 【0077】酸拡散制御剤

D-1:N- $\epsilon$ -ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール

D-2:N- $\epsilon$ -ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン

D-3:2-フェニルベンズイミダゾール

#### 【0078】(C)溶剤

C-1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

C-2: 2-ヘプタノン

C-3: シクロヘキサノン

 $\gamma$ -1:  $\gamma$ -ブチロラクトン

\*【0079】

【表1】

\*

表 1

	樹 脂 (部)	酸発生剤 (B) (部)	酸発生剤 (B) (部)	溶 剤 (部)
実施例1	A-1 (100)	B-3 (5)	D-3 (0.11)	C-2 (600)
実施例2	A-1 (100)	B-3 (4) B-5 (1)	D-3 (0.24)	C-2 (600)
実施例3	A-1 (100)	B-1 (4) B-5 (1)	D-3 (0.45)	C-2 (450) C-3 (200)
実施例4	A-2 (100)	B-2 (4) B-5 (1)	D-3 (0.45)	C-1 (550) $\gamma$ -1 (50)
実施例5	A-3 (100)	B-4 (5)	D-3 (0.11)	C-2 (600)
実施例6	A-4 (100)	B-3 (4) B-5 (1)	D-3 (0.24)	C-3 (600)
比較例1	a-1 (100)	B-5 (3)	D-1 (0.60)	C-3 (600)

【0080】

※ ※【表2】

表 2

	レジスト被膜 の膜厚 ( $\mu$ m)	基板の種類	P B		PEB	
			温度 (°C)	時間 (秒)	温度 (°C)	時間 (秒)
実施例1	0.34	ABC25	130	90	130	90
実施例2	0.34	ABC25	130	90	130	90
実施例3	0.34	ABC25	130	90	130	90
実施例4	0.34	ABC25	125	90	125	90
実施例5	0.34	ABC25	130	90	125	90
実施例6	0.34	ABC25	130	90	130	90
比較例1	0.34	ABC25	130	90	130	90

【0081】

★ ★【表3】



表 3

	放射線透過率 (193nm, %)	感 度 (J/m <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	ドライエッチング 耐性	パターン形状
実施例1	72	153	0.13	0.6	良好
実施例2	75	161	0.14	0.7	良好
実施例3	71	169	0.13	0.8	良好
実施例4	78	172	0.14	0.6	良好
実施例5	73	151	0.13	0.7	良好
実施例6	74	172	0.13	0.8	良好
比較例1	67	192	0.18	1.0	良好

## 【0082】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、活性光線、例えばKrFエキシマレーザー（波長248nm）あるいはArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして、特に放射線に対する透明性が高く、高解像度\*

\*であり、かつ感度、ドライエッチング耐性、パターン形状等に優れるとともに、特定の樹脂、酸発生剤および溶剤を組み合わせることで、基板に対する接着性およびパターンの裾形状も良好となり、今後ますます微細化が進行すると予想される集積回路素子の製造に極めて好適に使用することができる。

フロントページの続き

(71)出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション  
INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION  
アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州アーモンク ニュー オーチャード ロード

(71)出願人 502066476

ジェイエスアール マイクロ インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国カリフォルニア州94089 サニーバール ノース・マチルダ・アベニュー 1280

(72)発明者 西村 幸生

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 山本 将史

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 石井 寛之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 マーク・スレザック

アメリカ合衆国カリフォルニア州95129 サンノゼ マリヤ・アベニュー 1106

(72)発明者 ウィリアム・アール・ブルーンズヴォールド

アメリカ合衆国ニューヨーク州12603 ボーキーアシー クローバー・ヒル・ロード 22

(72)発明者 マーガレット・シー・ローソン

アメリカ合衆国ニューヨーク州12540 ラグランジュビル メドー・リッジ・レーン・78

(72)発明者 クァン=ジュン・チェン

アメリカ合衆国ニューヨーク州12603 ボーキーアシー パネッサ・ドライブ 19

(72)発明者 ラニー・ダブリュー・クウォン

アメリカ合衆国ニューヨーク州12590 ワッピンガーズ・フォールズ マイナ・ドライブ 31

(72)発明者 アシュカラ・ラーオ・ヴラナシー

アメリカ合衆国ニューヨーク州12603 ボーキーアシー シカモア・ウェイ 22

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA09 AC04  
AC05 AC06 AC08 AD03 BE07  
BE10 BG00 CB14 CB41 CB45  
CC03  
4J100 AL08P AL08Q AL08R BA03Q  
BA11R BC07P BC07Q BC08R  
BC53R CA05 DA01 DA02  
DA39 DA61 EA01 JA32 JA37

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**